

选择性激光烧结用复合尼龙粉的制备与性能^{*}

王建宏 白培康

(中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要 采用溶剂沉析法制备了低熔点复合尼龙 12 基料, 对其改性处理后获得适合于选择性激光烧结用的复合尼龙粉末。通过正交实验的方法对复合尼龙粉末的烧结工艺进行研究, 得到优化的烧结工艺参数, 探讨了烧结工艺参数对成型件烧结成型性能的影响, 对复合尼龙粉及其烧结成型件进行了 SEM 分析, 发现尼龙 12 烧结件的烧结精度和力学性能都得到了很大的改善。

关键词 复合尼龙粉 选择性激光烧结 改性

激光烧结快速成型技术是 20 世纪 90 年代发展起来的一项高新技术, 它集成了现代数控技术、CAD/CAM 技术、激光技术及材料科学等领域的新成果。采用激光烧结快速成型法可以快捷地制造出新产品的实物模型或功能零件, 供设计者直接进行产品设计验证、性能试验, 从而快速经济地进行设计评价、修改, 大大缩短了新产品的开发周期^[1,2]。目前用于激光烧结快速成型的粉末主要有聚苯乙烯 (PS)、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物 (ABS), 但利用这两种粉末材料制造的原型制品强度低、韧性较差, 易破损, 不能直接用于产品装配、干涉检验及性能测试, 必须经过浸胶后处理及热烘固化, 提高其韧性后方可使用, 且工艺复杂, 制造成本较高。尼龙较之一般塑料具有耐磨、强韧、轻量、耐热、耐寒、无毒、易染色等优点, 然而用传统尼龙粉末材料直接烧结功能件时, 在烧结过程中制件会严重翘曲, 无法进行后续铺粉, 从而无法进行烧结成型^[3,4]。

笔者采用溶剂沉析法自行合成低熔点尼龙 12 粉末作为复合尼龙粉末的基料, 以物理共混的方式对基料进行改性, 制备出适合于选择性激光烧结 (SLS) 用高性能复合尼龙粉, 并研究了激光烧结成型工艺和尼龙 12 烧结件的性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

尼龙 12: 东莞明聚塑胶有限公司;

偶联剂: KH-550, 盖州市润泉化工有限公司;

光吸收剂: EVERSORB12 (二苯甲酮类), 东莞市海丽商贸有限公司;

表面活性剂: 十二烷基苯磺酸钠, 石家庄市海森化工有限公司;

玻璃微珠: 粒径 10 ~ 80 μm , 廊坊市万达玻璃微珠有限公司;

乙醇: 工业级, 95%, 市售。

1.2 主要仪器设备

反应釜: 无锡市南泉化工成套设备厂;

扫描快速成型机: 450 $\times$ 450 点, 北京北方恒利有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): TC500C 型, 英国剑桥公司;

高速混合机: SHR-50A 型, 张家港市宏荣机械设备有限公司;

电子拉力试验机: PDL-5000N 型, 上海莱华试验仪器销售有限公司。

1.3 试样制备

(1) 基料的合成与改性

以乙醇为主溶剂, 辅以其它助溶剂、助剂, 在密封不锈钢反应釜中将经低温粉碎的尼龙 12 粉料油浴加热至 120 ~ 180 $^{\circ}\text{C}$, 保温 1 ~ 2 h 后剧烈搅拌快速冷却。通过真空抽滤和减压回收, 对已冷却的粉末沉析液进行固-液分离, 所得固态物为平均粒径为 50 μm 的尼龙 12 粉末聚集体。然后将其装入高速混合机中, 添加雾状、溶于有机溶剂的表面活性剂对粉末材料进行表面处理, 经烘干后制得基料。

在高速混合机中加入基料及光吸收剂、流动剂、偶联剂、无机填料 (以玻璃微珠为主) 等助剂, 通过复合尼龙粉末配比优化实验, 确定复合尼龙粉的最佳配方, 完成复合尼龙粉料的改性。将改性复合尼龙粉料在震动筛中筛分, 得到所需粒度的复合尼龙粉。其制备工艺流程如图 1 所示。

(2) 复合尼龙粉的 SLS

采用正交设计法对复合尼龙粉采用不同工艺参

^{*} 教育部科学技术研究重点项目 (03022)

收稿日期: 2006-11-09

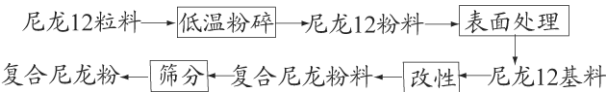


图1 复合尼龙粉制备工艺流程图

数进行烧结,以烧结密度为主要性能指标,研究了主要烧结工艺参数对激光烧结成型性能的影响,采用方差分析法分析得出一组最佳工艺参数。

根据对烧结成型性能主要影响因素的分析,确定采用激光功率、激光扫描速度、铺粉厚度及预热温度4个主要成型工艺参数作为实验因素,结合实验经验选取了四因素三水平的正交实验方案,即 $L_9(3^4)$ 。因素水平表如表1所示。

表1 因素水平表

水平	因素			
	激光功率 / W	扫描速度 / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	铺粉厚度 / mm	预热温度 / $^{\circ}\text{C}$
1	12	1 200	0.10	85
2	13	1 300	0.15	90
3	14	1 400	0.20	95

在优化的烧结工艺下用扫描成型机将复合尼龙粉烧结成哑铃状试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;
弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试;
利用图2所示的正八边形模型对尼龙12烧结件的4个方向和Z轴的烧结精度进行测试;

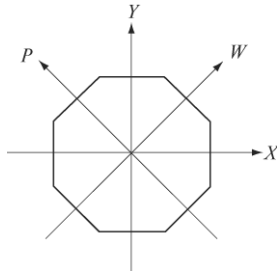


图2 正八边形平面的4个方向

对改性前后复合尼龙粉和尼龙12烧结件用SEM进行观察并拍照。

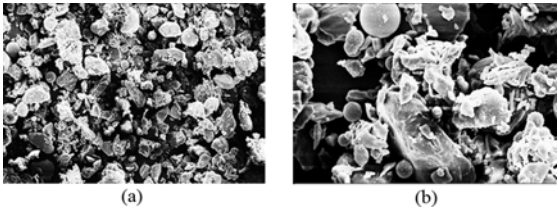
2 结果与讨论

2.1 尼龙12的改性

激光烧结快速成型技术是通过使材料吸收激光提供的能量来成型的。如上所述,普通尼龙12无法进行烧结成型,因此需要对尼龙12进行改性,即在尼龙12粒料中添加一定量的光吸收剂、流动剂、偶联剂、无机填料等对其进行共混改性。添加光吸收剂可使其有效地增加激光能量的吸收;加入流动剂可减小尼龙12粉末在加工过程中与机械之间及粉

末材料之间的相互摩擦力,提高材料的流动性,从而改善尼龙12粉末的加工性并提高制品的性能。对于SLS成型工艺而言,改变材料成型加工时的流动性,其目的是防止粉末材料结团、产生静电及熔融时粘附于热的加工设备表面;加入偶联剂是由于其表面含有活性基团,有利于提高填料与尼龙12的相容性,改善材料的微观结构,使尼龙12材料的拉伸强度、弯曲强度和断裂伸长率都有所提高;玻璃微珠等无机填料的加入可减小制件翘曲变形,提高成型精度及制品的尺寸稳定性,在改善尼龙12材料韧性的同时提高其拉伸强度。

对尼龙12改性制得的复合尼龙粉的SEM照片如图3所示。由图3可以看出,大量的小无机填料粒子不规则地分布在大的尼龙粉周围,其中从几微米到几十微米尺寸不等的球状空心玻璃微珠致密地填充了不规则的空隙。由于无机填料的粒径小,使粉末材料的比表面积增大,无机填料粒子与尼龙12间的接触面积增大,当材料受到冲击时便产生更多的屈服,吸收更多的冲击能,并且有效地提高了铺粉密度。



a—放大300倍; b—放大1 500倍

图3 复合尼龙粉的微观形貌

2.2 烧结成型工艺参数对成型件烧结成型性能的影响

(1) 预热温度对烧结成型性能的影响^[6,7]

复合尼龙粉在烧结过程中每一层被烧结后都不是同时冷却,因而在烧结层内和层与层间会产生内应力,这些热应力能导致烧结件变形、翘曲。对材料进行预热可减小内应力,提高烧结件的强度和密度,也可节省激光功率,并提高扫描速度。实验证明,预热是一个重要的环节,没有预热或预热温度不均匀将会延长成型时间,降低成型件的性能,使成型精度变差,甚至完全不能进行烧结成型;若对材料进行预热,随预热温度的增加,其烧结密度会有所增大,可使粉末材料导热性变好,且使烧结粉层与层之间的粘接更容易,同时也可以消除热应力,避免烧结件产生翘曲。材料的最高预热温度由材料性能决定,预热温度太高则会使整个粉末层板结,这样当激光有

选择性地扫描时,难以与周围的粉末分开,不易清除虚粉,并且有可能使烧结粉炭化。

(2) 扫描速度及激光功率对烧结密度的影响

当激光功率不变时,增大扫描速度可使烧结密度减小,随着扫描速度的降低,其烧结密度和烧结深度都在明显增加;扫描速度一定时,增大激光功率,将增加烧结深度和密度。在低扫描速度和高激光功率的条件下,由粉末层表面可明显看出烧结深度增大,表面发光粒子增多,输入粉末的激光能量明显增大,粉末层表面熔化的粒子比例加大,粉末层与层之间的粘结性变好。但是,并非功率越高、扫描速度越低烧结性能就越好,两者需有一个合适的匹配,如果一味加大激光功率和降低扫描速度,输入的能量太大,粉末熔化严重,翘曲变形增大,从而无法进行烧结成型。

(3) 铺粉厚度对烧结密度的影响

随铺粉厚度的增加,铺粉密度降低,必然使烧结密度下降,则成型强度必然降低,在已确定其它工艺参数的条件下,从理论上讲铺粉厚度越小,层与层之间的粘结越好;但层厚太薄会使铺粉困难,且铺粉不均匀^[6]。铺粉厚度的选择应根据材料的粒度、热性能等来决定。对于复合尼龙粉来说,铺粉厚度为 0.15 mm 即可。

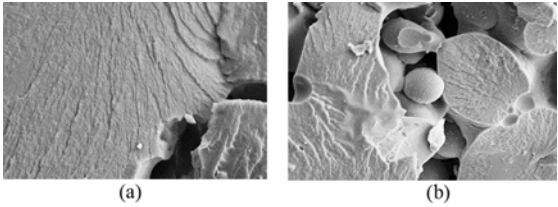
(4) SLS 成型工艺对激光功率的匹配要求

从 SLS 成型工艺过程可以看出,扫描速度的降低和激光功率的增大有着相同的结果。为此,当扫描速度一定时,需要对激光功率进行调节,两者应有一个合适的匹配。若匹配不合适,激光功率太小,将导致被加工的粉末材料熔化不完全,使烧结层与层之间的粘结达不到要求,或者因激光能量过高而影响烧结件的强度、精度等成型质量。

通过实验最终确定的最优工艺参数为:激光功率 14 W,预热温度 95℃,扫描速度 1400 mm/s,铺粉厚度 0.1 mm。

2.3 烧结试样的微观形貌

图 4 为改性前后尼龙 12 烧结试样的表面微观形貌。由图 4a 可见,改性前尼龙 12 粉末经烧结后非常致密,导致了原有的非常疏松的粉末结构在烧结后发生了很大的体积收缩,并且由于尼龙 12 属于晶态材料(结晶度为 50%~60%),从熔体到固体存在结晶相变,同时伴随着较大的体积收缩,两种收缩的结果使尼龙 12 烧结成型件发生宏观的体积收缩,由于表面张力的作用,使无压的表面发生翘曲变形,



a—改性前; b—改性后

图 4 改性前后尼龙 12 烧结试样的断面微观形貌

这种变形量在数层叠加后变得非常大,最终导致翘曲部分的高度大于铺粉轴的高度,烧结件被铺粉轴推移而使烧结成型无法继续进行。

由图 4b 可见,改性的复合尼龙粉经 SLS 成型后情况大不一样,无机填料的加入使尼龙 12 粉末材料的密度有了很大的提高,玻璃微珠的存在阻止了尼龙 12 大面积的结晶,使玻璃微珠镶嵌在尼龙 12 结晶体之间,从而有效减小了烧结件的表面张力,使宏观收缩量减小;加之无机填料的熔点较高,激光扫描前后都保持了原貌。

2.4 改性前后尼龙 12 烧结件尺寸精度与力学性能对比

表 2 列出尼龙 12 改性前后同样烧结工艺参数下的正八边形模型尺寸误差比较。

表 2 尼龙 12 改性前后烧结件的尺寸精度比较

项 目	X 方向尺寸误差 / mm	W 方向尺寸误差 / mm	Y 方向尺寸误差 / mm	P 方向尺寸误差 / mm	Z 方向尺寸误差 / mm
改性前	0.32	0.43	0.38	0.46	0.55
改性后	0.14	0.10	0.12	0.15	0.20

从表 2 可以看出,改性后尼龙 12 烧结件各个方向上的尺寸精度都有了很大改善,其 X、Y、W、P 平面方向的尺寸误差都在 0.10~0.15 mm 范围内,而 Z 轴方向的误差相对较大。经分析认为 Z 轴方向的误差主要是由机器误差、成型收缩引起的误差、首层效应和成型垂直移动等因素造成的。表 3 为改性前后尼龙 12 烧结件的力学性能比较。

表 3 改性前后尼龙 12 烧结件的力学性能比较

项 目	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	断裂伸长率 / %
改性前	35	65	6
改性后	44	72	8

从表 3 可以看出,改性后尼龙 12 烧结件的力学性能都得到了提高。

3 结论

(1) 通过对尼龙 12 的改性,制备了一种适合于 SLS 成型工艺的复合尼龙粉末材料,利用微观分析手段研究了改性机理。

(2) 改性后尼龙 12 烧结件的力学性能和尺寸精度较改性前得到了很大提高。

(3) 烧结成型工艺参数中, 预热温度、扫描速度、激光功率、铺粉厚度均对复合尼龙粉的烧结成型性能产生影响, 并得到了复合尼龙粉 SLS 成型的最优工艺参数。

参考文献

- [1] 于千, 白培康, 王建宏. 复合尼龙粉末激光烧结快速成型技术进展[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(5): 77-79.
- [2] 白培康, 王建宏, 刘斌, 等. 复合尼龙粉末的选择性激光烧结成

型技术[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(3): 134-136.

- [3] 李宁, 王高潮. SLS 烧结参数对快速成型制件精度与强度的影响[J]. 模具制造技术, 2004(10): 51-54.
- [4] 彭雪峰, 史玉升, 黄树槐. SLS 制件精度的影响因素研究[J]. 锻压装备与制造技术, 2005(1): 101-102.
- [5] 于千. 激光烧结复合尼龙材料的工艺参数优化研究[J]. 新技术新工艺, 2006(3): 72-73.
- [6] Lin Liulan, Shi Yusheng, Zeng Fandi, et al. Microstructure of selective laser sintered polyamide[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2003, 18(3): 60-63.
- [7] 白培康, 朱林泉. 快速成型与快速制造技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.



PREPARATION AND PERFORMANCE OF NYLON COMPOSITE POWDER FOR SELECTIVE LASER SINTERING

Wang Jianhong, Bai Peikang

(College of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT Nylon 12 composite powder with low melting point prepared by the method of solvent settling out is used as the basic material and it is modified by fillers to obtain powder for selective laser sintering. With the ortho-design experiment method, the sintering process of nylon composite powder is optimized. On this basis, the effects of sintering process parameters on properties of the parts are analyzed. Noted by SEM, this method can make nylon composite powder sinter with high powder density, precision and mechanical properties.

KEYWORDS nylon composite powder, selective laser sintering, modification

优惠销售 2000 ~2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2006 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 7 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 尤其突出了我国工程塑料行业“十一五”发展规划, 加入 WTO 的对策等行业规划、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格(含邮费)销售, 欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 200 元/套, 单册价格如下:

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 50 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 45 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 40 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 35 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 150 元/盘。

本光盘除收录上述 7 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 中国工商银行济南八一分理处

帐号: 1602001229014425546

网上订购:

<http://www.epa1973.com>